

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11228920 A**(43) Date of publication of application: **24 . 08 . 99**

(51) Int. Cl. **C09J 7/02**
C09J133/08
H01L 21/52

(21) Application number: **10031117**(22) Date of filing: **13 . 02 . 98**(71) Applicant: **NITTO DENKO CORP**(72) Inventor: **ONISHI HIROHITO**
SUZUKI KIHACHI
SHINNO TAKUYA(54) **ADHESIVE SHEETS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive tape showing a sufficient releasing effect and no migration of a silicone to surface of an adhesive agent layer by using a low density polyethylene film having a specific structure or a laminated item containing the film as a peel ply to the layer.

SOLUTION: A low density polyethylene to be used has a density of not more than 0.928, a weight average molecular weight Mw of not less than 100,000 and a ratio

of Z average molecular weight Mz to weight average molecular weight Mw (Mz/Mw) of not less than 3. A cohesive agent layer to be used is an acrylic based cohesive agent containing an acrylic based polymer as a major component. The acrylic based polymer is a copolymer of a monomer mixture containing an alkyl (meth)acrylate as a major component and 3-15 wt.% of an unsaturated carboxylic acid. The unsaturated carboxylic acid is selected from a (meth)acrylic acid and an itaconic acid, the content thereof in the monomer mixture being 7-13 wt.%.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228920

(43)公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 J 7/02

C 0 9 J 7/02

Z

133/08

133/08

H 0 1 L 21/52

H 0 1 L 21/52

E

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平10-31117

(22)出願日 平成10年(1998) 2月13日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 大西 啓仁

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 鈴木 喜八

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 新野 卓哉

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 林▲ぎ▼元 邦夫

(54)【発明の名称】 粘着シート類

(57)【要約】

【課題】 電子材料関連でシリコーンフリーの粘着シート類として使用でき、ハードディスク部分に用いてもシリコーンを原因としたクラツシユが発生するおそれのない粘着シート類を提供する。

【解決手段】 粘着剤層に対する剥離層として、密度が0.928以下、重量平均分子量Mwが10万以上、Z平均分子量Mzと重量平均分子量Mwとの比〔Mz/Mw〕が3以上である低密度ポリエチレンからなるフィルム、あるいはこのフィルムを含む積層体を用いたことを特徴とする粘着シート類。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘着剤層に対する剥離層として、密度が0.928以下、重量平均分子量Mwが10万以上、Z平均分子量Mzと重量平均分子量Mwとの比 $[Mz/Mw]$ が3以上である低密度ポリエチレンからなるフィルム、あるいはこのフィルムを含む積層体を用いたことを特徴とする粘着シート類。

【請求項2】 粘着剤層がアクリル系ポリマーを主剤とするアクリル系粘着剤からなる請求項1に記載の粘着シート類。

【請求項3】 アクリル系ポリマーが、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、不飽和カルボン酸を3～15重量%含有するモノマー混合物の共重合体からなる請求項2に記載の粘着シート類。

【請求項4】 不飽和カルボン酸がアクリル酸、メタクリル酸またはイタコン酸の中から選ばれ、これら不飽和カルボン酸のモノマー混合物中の含有量が7～13重量%である請求項3に記載の粘着シート類。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主に電子材料関連でシリコンフリーの粘着テープ、粘着シートなどとして用いられる粘着シート類に関する。

【0002】

【従来の技術】電子材料関連の粘着テープには、各種タイプのものが用いられているが、粘着剤層に対する剥離層として、シリコン系剥離剤を使用したものがほとんどである。たとえば、両面粘着テープなどでは、シリコン系剥離剤を塗布した剥離紙を用い、この剥離紙上にアクリル系粘着剤からなる粘着剤層を設けたものが、各種電子部品の接着やシール部に多く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、この種の粘着テープをコンピュータのハードディスク部分に使用すると、上記ディスクのヘッドクラッシュが発生するという問題がある。これは、粘着剤層表面に付着している極微量のシロキサンがディスク表面で酸化重合し、ガラス状の酸化物層を形成するためと考えられている。

【0004】このため、剥離紙からの粘着剤層面へのシリコンの移行量を減らす検討が行われてきたが、現状では十分な対策がなされていない。したがって、本発明は、上記の問題を克服し、電子材料関連でシリコンフリーの粘着シート類として使用でき、ハードディスク部分に用いてもシリコンを原因としたクラッシュが発生するおそれのない粘着シート類を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために、鋭意検討した結果、従来のシリコン系剥離剤を塗布した剥離紙に代えて、特定構成の低

密度ポリエチレンからなるフィルムまたはその積層体を用いることにより、粘着剤層に対する十分な剥離効果を得ることができ、しかも粘着剤層面へのシリコンの移行がみられず、電子材料関連でシリコンフリーの粘着シート類として使用でき、ハードディスク部分に用いてもシリコンを原因としたクラッシュの発生がみられなくなることを知り、本発明を完成するに至ったものである。

【0006】すなわち、本発明は、粘着剤層に対する剥離層として、密度が0.928以下、重量平均分子量Mwが10万以上、Z平均分子量Mzと重量平均分子量Mwとの比 $[Mz/Mw]$ が3以上である低密度ポリエチレンからなるフィルム、あるいはこのフィルムを含む積層体を用いたことを特徴とする粘着シート類（請求項1）に係るものである。とくに、本発明は、上記の粘着剤層がアクリル系ポリマーを主剤とするアクリル系粘着剤からなる上記構成の粘着シート類（請求項2）、上記のアクリル系ポリマーが、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、不飽和カルボン酸を3～15重量%含有するモノマー混合物の共重合体からなる上記構成の粘着シート類（請求項3）、さらに上記の不飽和カルボン酸がアクリル酸、メタクリル酸またはイタコン酸の中から選ばれ、これら不飽和カルボン酸のモノマー混合物中の含有量が7～13重量%である上記構成の粘着シート類（請求項4）を、提供できるものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、剥離層に用いる低密度ポリエチレンは、密度が0.928以下、好ましくは0.925以下（通常、0.890以上）、重量平均分子量Mwが10万以上、好ましくは15万以上（通常、50万まで）で、分子量分布（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による）として、Z平均分子量Mzと重量平均分子量Mwとの比 $[Mz/Mw]$ が3以上、好ましくは5以上（通常、20まで）のポリエチレンである。このような特定の密度、重量平均分子量および分子量分布を有することにより、粘着剤層に対し良好な剥離性を発現でき、またブロッキングなどの支障をきたすこともない。密度などが上記範囲から逸脱すると、上記剥離性などに好結果が得られにくい。

【0008】このような低密度ポリエチレンは、公知の高圧法（ラジカル重合）や中低圧法（イオン重合）により、その製造条件などを適宜選択することにより、また製造後の精製、分別条件などを適宜選択することにより、容易に得ることができる。市販品をそのまま使用することもできる。本発明において、剥離層は、このような低密度ポリエチレンを適宜の成形法により、厚さが5～300 μm のフィルムとしたものであり、またこのフィルムを他のプラスチックフィルム、金属箔、紙などの薄層フィルムの片面または両面に積層して、全体厚が5～300 μm となる積層体としたものである。

【0009】本発明の粘着シート類の形態には、厚さが5～300 μ m、好ましくは30～200 μ mの基材上に、厚さが1～70 μ m、好ましくは30～50 μ mの粘着剤層を設け、この上に剥離層として上記のポリエチレンフィルムまたはポリエチレン積層体を貼り合わせたものがある。ここで、基材には、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、アルミ箔、ステンレス箔などの金属箔、和紙、クレープ紙などの紙が用いられる。

【0010】本発明の粘着シート類の別の形態としては、剥離層として機能させる上記のポリエチレンフィルムまたはポリエチレン積層体を両面粘着シート類用のセパレータとして用いたものが挙げられる。また、剥離層として機能させる上記のポリエチレンフィルムと前記同様の基材とを積層構造にし、その基材側に粘着剤層を設けて、ポリエチレンフィルム層を背面側に用いることにより、自背面との剥離性にすぐれる粘着シート類とすることもできる。

【0011】このような種々の形態の粘着シート類において、粘着剤層としては、ゴム系、アクリル系などの各種の粘着剤が用いられる。これらの中でも、前記剥離層の剥離性の点から、アクリル系粘着剤が好ましい。アクリル系粘着剤は、溶液重合法、エマルション重合法などの重合法により得られるアクリル系ポリマーを主剤とし、これに必要により、架橋剤、粘着付与剤、軟化剤、老化防止剤、充填剤などの各種の添加剤を加えて、調製される。

【0012】上記のアクリル系ポリマーは、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレートを主成分とし、これに必要により共重合可能な改質用モノマーとして2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、スチレン、酢酸ビニルなどの他のモノマーを加えたモノマー混合物の共重合体が用いられる。中でも、共重合可能な改質用モノマーとして不飽和カルボン酸を3～15重量%含有するモノマー混合物の共重合体が好ましい。とくに、上記の不飽和カルボン酸がアクリル酸、メタクリル酸またはイタコン酸の中から選ばれ、これら不飽和カルボン酸のモノマー混合物中の含有量が7～13重量%である上記共重合体が好ましい。これらのアクリル系ポリマーによれば、前記剥離層の剥離性に一段と好結果が得られる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において、部とあるのは重量部を意味するものとする。

【0014】実施例1

2-エチルヘキシルアクリレート90部とアクリル酸10部とのモノマー混合物を、酢酸エチルを溶媒とし、ベ

ンゾイルパーオキサイドを重合開始剤として、常法により溶液重合させて、重量平均分子量が90万のアクリル系ポリマーの溶液（固形分40重量%）を得た。これに、アクリル系ポリマー100部あたり、エポキシ系架橋剤0.1部を配合して、アクリル系粘着剤を調製した。

【0015】このアクリル系粘着剤を、厚さが50 μ mのポリエステルフィルムからなる基材上に、乾燥後の厚さが30 μ mになるように塗布し、100℃で3分間乾燥して、粘着剤層を形成した。この粘着剤層面に、剥離層として、密度が0.921、重量平均分子量Mwが32万、Z平均分子量Mzと重量平均分子量Mwとの比[Mz/Mw]が9.0である低密度ポリエチレンからなるフィルムを貼り合わせるにより、粘着テープを作製した。

【0016】実施例2

剥離層として、密度が0.924、重量平均分子量Mwが16万、Z平均分子量Mzと重量平均分子量Mwとの比[Mz/Mw]が4.2である低密度ポリエチレンからなるフィルムを用いた以外は、実施例1と同様にし、粘着テープを作製した。

【0017】実施例3

上質紙の両面に、密度が0.921、重量平均分子量Mwが32万、Z平均分子量Mzと重量平均分子量Mwとの比[Mz/Mw]が9.0である低密度ポリエチレンからなるフィルムを積層して、積層体とした。この積層体の上に、実施例1のアクリル系粘着剤を直接塗布し、100℃で5m/分の速度で乾燥して、ロール状の基材レスの両面粘着テープを作製した。

【0018】比較例1

剥離層として、密度が0.958、重量平均分子量Mwが40万、Z平均分子量Mzと重量平均分子量Mwとの比[Mz/Mw]が7.2である高密度ポリエチレンからなるフィルムを用いるようにした以外は、実施例1と同様にし、粘着テープを作製した。

【0019】比較例2

剥離層として、密度が0.940、重量平均分子量Mwが18万、Z平均分子量Mzと重量平均分子量Mwとの比[Mz/Mw]が8.0である高密度ポリエチレンからなるフィルムを用いるようにした以外は、実施例1と同様にし、粘着テープを作製した。

【0020】比較例3

剥離層として、密度が0.924、重量平均分子量Mwが5万、Z平均分子量Mzと重量平均分子量Mwとの比[Mz/Mw]が4.2である低密度ポリエチレンからなるフィルムを用いるようにした以外は、実施例1と同様にし、粘着テープを作製した。

【0021】比較例4

剥離層として、密度が0.921、重量平均分子量Mwが40万、Z平均分子量Mzと重量平均分子量Mwとの

比 $[M_z/M_w]$ が2.2である低密度ポリエチレンからなるフィルムを用いるようにした以外は、実施例1と同様にして、粘着テープを作製した。

【0022】上記の実施例1～3および比較例1～4の各粘着テープについて、以下の剥離性試験により、粘着剤層に対する剥離層の剥離性の良否を調べた。この結果は、後記の表1に示されるとおりであった。

【0023】＜剥離性試験＞粘着テープを20mm幅に切断した試料を2個準備した。そのうちの1個を室温（23℃）で保存し、残りの1個を50℃で3日間保存した。この2個の試料について、実施例3を除く試料で

*は、ポリエステルフィルムからなる基材側を剛性のある板に貼り合わせ、ポリエチレンフィルムからなる剥離層側を、23℃、60%RHの雰囲気中で、万能引張試験機（オリエンテック社製の「RTM-100」）にて180℃方向に引き剥がしたときの抵抗（剥離力）を調べた。また、実施例3の試料では、粘着テープを巻き戻して、剛性のある板に貼り合わせたのち、剥離層（上質紙の両面にポリエチレンフィルムを積層した積層体）を上記と同様に引き剥がしたときの抵抗（剥離力）を調べた。

【0024】

表1

	剥 離 力 (g/20mm幅)	
	室温(23℃)保存	50℃で3日間保存
実施例1	15	14
実施例2	30	35
実施例3	35	28
比較例1	220	250
比較例2	140	180
比較例3	120	210
比較例4	110	170

【0025】上記の表1の結果から明らかなように、本発明の低密度ポリエチレンからなるフィルムまたはその積層体を剥離層とした実施例1～3の粘着テープは、室温保存品および50℃で3日間保存品のいずれにおいても、剥離力が35g/20mm幅以下と低く、すぐれた剥離性を示しており、電子材料関係でシリコンフリーの粘着テープとして有利に使用できるものであることがわかる。これに対して、本発明とは異なるポリエチレンフィルムを剥離層とした比較例1～4の粘着テープでは、上記剥離力がかなり大きく、剥離性に問題を有している。

※

※【0026】

【発明の効果】以上のように、本発明の粘着テープは、粘着剤層に対する剥離層として、特定構成の低密度ポリエチレンからなるフィルムまたはその積層体を用いたことにより、粘着剤層に対し十分な剥離効果が得られ、しかも粘着剤層面へのシリコンの移行がみられないため、電子材料関連でシリコンフリーの粘着シート類として使用でき、とくにハードディスク部分に用いてもシリコンを原因としたクラツシュの発生がみられなくなるという格別の効果が奏される。